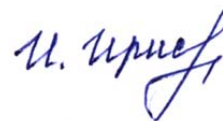


На правах рукописи



Ирисова Ирина Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ
ПОРОШКОВ ФТОРИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2015

Работа выполнена на кафедрах общей физики и квантовой электроники и радиоспектроскопии ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор **Таюрский Дмитрий Альбертович**

кандидат физико-математических наук, доцент **Юсупов Роман Валерьевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, зам. директора по научной работе Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН **Тарасов Валерий Федорович**

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры промышленной электроники ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»
Уланов Владимир Андреевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

Защита состоится «4» июня 2015 г. в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке имени Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета и на сайте kpfu.ru.

Автореферат разослан «16» апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:

д.ф.-м.н., профессор



Еремин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последнее время исследования механоактивированных процессов в твердых телах стремительно развиваются. Термин “механическая активация” или, кратко, “механоактивация” используется для обозначения сложного многоступенчатого процесса изменения состояния твердого тела в условиях подвода механической энергии. Интерес к данной области вызван тем, что путем механической активации могут быть решены самые разнообразные задачи, такие как разложение и синтез веществ, повышение реакционной способности твердых тел, изменение структуры и физико-химических свойств веществ, диффузия одного вещества в другое, получение продукта в метастабильном состоянии, которое сложно (или даже невозможно) получить с использованием традиционных способов синтеза. Механосинтез может служить эффективным и экономически выгодным способом синтеза порошков с заранее заданными свойствами.

Деформационное атомное перемешивание – один из видов механоактивированных процессов – характеризуется очень высокими скоростями диффузии атомов (ионов) компонентов в твердой фазе. Однако единого мнения о механизме деформационного атомного перемешивания пока не существует. Одни авторы считают, что диффузия осуществляется через междоузельные позиции в решетке, другие полагают, что каналами диффузии служат дислокации. Ответ на этот вопрос остается на сегодняшний день открытым [1].

Интерес к наноструктурированным фторидам металлов MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$ и Pb) с сильно развитой поверхностью обусловлен их значимостью в таких областях, как гетерогенный катализ, тонкие пленки, нанокерамика, биокерамика и стеклокерамика [2]. В последние годы для детектирования биомолекул и получения биоизображений активно используются наночастицы фторидов, легированные редкоземельными (РЗ) ионами, такие как

$\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$; $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$; LaF_3 (с добавками Ce, Tb) [3]. Наночастицы $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ изучаются как перспективный материал, проявляющий апконверсионные свойства [4].

На сегодняшний день существует лишь несколько работ по применению магнито-резонансных методов изучения механически активированных процессов в твердых телах и, в частности, в легированных твердых фторидах [5-8]. Исследованиям механоактивации фторидов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) посвящены единичные работы [6, 7].

Основными методами исследования в данной работе были спектроскопия ЭПР и рентгеноструктурный анализ (РСА), которые явились взаимодополняющими, поднимающими достоверность полученных результатов. Достоинствами ЭПР являются информативность и избирательность по отношению к парамагнитным примесям, а РСА – чувствительность к замещению одних ионов в решетке другими и к образованию дефектов. Отметим, что применение методов оптической спектроскопии для исследований механосинтезированных порошков $\text{MF}_2:\text{R}^{3+}$ оказывается затруднено, поскольку спектры одиночных РЗ ионов и ионов в составе концентрированных частиц перекрываются и оказываются практически неотделимы друг от друга.

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное исследование механоактивированного легирования фторидных кристаллов со структурой флюорита MF_2 ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$ и Pb) редкоземельными ионами методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа, а также установление механизма механоактивированной диффузии редкоземельных ионов во флюоритах.

Задачами диссертационной работы были:

1. Отработка методики приготовления мелкодисперсных порошков фторидов со структурой флюорита, механохимически легированных РЗ ионами.
2. Исследование синтезированных образцов методами ЭПР и РСА, интерпретация полученных данных.

3. Поиск модели, объясняющей различие в результатах механоактивированного легирования порошков CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 .

4. Исследование результатов термической обработки (отжига) полученных образцов методами ЭПР и РСА.

5. Исследование особенностей механоактивированного легирования РЗ ионами порошков PbF_2 с учетом возможности фазового перехода между кубической β - PbF_2 фазой и орторомбической α - PbF_2 .

Научная новизна

1. Установлено, что в мелкодисперсных порошках фторидов со структурой флюорита MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), механохимически легированных ионами эрбия, вплоть до концентрации 10 вес. % ErF_3 в исходной смеси доминируют центры ионов Er^{3+} кубической симметрии.

2. Определен механизм механоактивированной диффузии РЗ ионов в частицы флюорита. Предложена модель, объясняющая различие в результатах механосинтеза частиц фторидов со структурой флюорита, легированных РЗ ионами.

3. Установлен механизм нелокальной зарядовой компенсации избыточного положительного заряда примесных РЗ ионов в порошках $\text{MF}_2:\text{R}^{3+}$, полученных методом механосинтеза, связанный с высокой концентрацией неравновесных дефектов – катионных вакансий.

Теоретическая и практическая значимость

Показано, что метод механической активации может служить эффективным способом внедрения РЗ ионов внутрь кристаллических частиц. В зависимости от свойств матрицы-основы MF_2 (постоянной решетки, упругой константы, особенностей структуры), результат механолегирования РЗ ионами может быть различным. Установленные механизмы и предложенные модели процессов, происходящих во время механической активации смесей фторидов, открывают новые возможности в приготовлении порошков $\text{MF}_2:\text{R}^{3+}$ с заранее заданными свойствами для таких областей применения, как нанокерамика, биокерамика, стеклокерамика и флуоресцентное маркирование.

Методы исследования

В данной диссертации основными методами являлись спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурный анализ и электронная сканирующая микроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Порошки фторидов со структурой флюорита MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) характеризуются высокой эффективностью механоактивированного легирования РЗ ионами.

2. Мелкодисперсные порошки фторидов со структурой флюорита, механолегированные РЗ ионами, находятся в метастабильном, годами живущем состоянии, отличительными чертами которого являются высокая концентрация катионных вакансий и доминирование примесных центров РЗ ионов кубической симметрии.

3. Процесс механоактивированного легирования РЗ ионами реализуется различным образом для матриц CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . В случае CaF_2 примесные центры локализуются в тонком приповерхностном слое частиц; в SrF_2 примесь распределяется по объему частиц, а в BaF_2 существует слой конечной толщины, для которого вероятность легирования в процессе механосинтеза мала, и примесь РЗ элемента локализуется в ядре крупных частиц.

4. Предложена модель, объясняющая различие результатов механосинтеза частиц $MF_2:\text{Er}^{3+}$; в основе модели лежит наличие в частицах ядра и двух оболочек, толщины которых определяются глубиной механоактивированной диффузии и толщиной слоя, примесь из которого сегрегируется на поверхность. Величины этих двух параметров значительно различаются для соединений CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 .

5. При механоактивированном легировании порошка $\beta\text{-PbF}_2$ ионами Er^{3+} дислокации, возникающие при пластической деформации частиц, с одной стороны, служат центрами образования равновесной $\alpha\text{-PbF}_2$ фазы, с другой – источником вакансий, посредством которых осуществляется

механоактивированная диффузия. В результате в частицах PbF_2 сосуществуют α и β фазы, причем примесь ионов Er^{3+} сконцентрирована преимущественно в α -фазе.

Степень достоверности результатов является высокой, так как определяется их многократным воспроизведением, а также согласованностью результатов двух взаимно дополняющих существенно различающихся методов исследования – спектроскопии ЭПР и рентгеноструктурного анализа.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на следующих конференциях: 7-я, 9-ая, 10-ая Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения” (Санкт – Петербург, Россия, 2010, 2012, 2013), 34th Annual discussion meeting “Advanced magnetic resonance for the study of dynamics in biomolecules and materials” (Halle, Germany, 2012), XV International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application” (Kazan, Russia, 2012), The 6th EFEP Winter school on Advanced EPR Spectroscopy (Rehovot, Israel, 2013), XVth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Kazan, Russia, 2013), Magnetic resonance: fundamental research and pioneering applications (MR-70) (Kazan, Russia, 2014), European Congress on Magnetic Resonance 2014 (Zurich, Switzerland, 2014), Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2014 (Nara, Japan, 2014).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 13 работах, из них 4 публикации в реферируемых научных журналах, входящих в перечень научных изданий ВАК [A1 – A4] и 9 тезисов докладов [A5 - A13].

Личный вклад автора

Диссертант непосредственно участвовал в проведении экспериментов, обсуждении результатов и формулировке выводов. Все использованные в диссертации образцы были приготовлены и охарактеризованы лично автором.

Диссертантом выполнена основная часть анализа экспериментальных данных и внесен значительный вклад в написание и оформление статей.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 111 страниц, включая 36 рисунков и 7 таблиц. Список литературы содержит 139 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приведен литературный обзор по механической активации твердых тел, флюоритам и примесям редкоземельных ионов в них.

Во **второй главе** описана методика приготовления образцов, использованная техника и условия экспериментов.

Порошки флюорита, механохимически легированные РЗ ионами, были получены путем перемалывания смесей кристаллических солей соединения-матрицы (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2) и активатора (ErF_3 , YbF_3 и др.) высокой степени чистоты в агатовой ступке в изопропиловом спирте марки «ос.ч.». Для краткости изложения введены следующие обозначения образцов: CA1ER означает, что порошок флюорита CaF_2 , механолегированный ионами Er^{3+} , был приготовлен из исходной смеси (99 вес.% CaF_2 + 1 вес.% ErF_3). Серии мелкодисперсных порошков с различными средними размерами частиц $\langle d \rangle$ были приготовлены путем перемалывания исходной смеси в течение 12 часов в агатовой ступке и последовательного осаждения в изопропанол. Изучаемые серии, отличающиеся только размерами зерен, состояли из мелкодисперсных порошков, полученных после 48, 17, 6 и 2 часов осаждения.

Паспортизация полученных образцов проводилась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки Philips XL30. Для определения среднего размера частиц в образце $\langle d \rangle$, набиралась статистика из приблизительно ста частиц. Размер частицы определялся как среднее значение максимальной и минимальной длины с учетом увеличения микроскопа. По полученным

результатам были построены распределения по размеру частиц. Далее, данные аппроксимировались функцией логнормального распределения. Результаты анализа для всех образцов обобщены в таблице 1.

Таблица 1 - Средние размеры $\langle d \rangle$ частиц для серий изучаемых образцов.

Осаждение (ч)	$\langle d \rangle$ (мкм)				
	CaF ₂	CA3ER	SR3ER	BA3ER	PB3ER
48	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.15 ± 0.01
17	0.28 ± 0.02	0.29 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.23 ± 0.02
6	0.75 ± 0.09	0.78 ± 0.09	0.68 ± 0.09	0.62 ± 0.09	0.66 ± 0.09
2	1.39 ± 0.12	1.61 ± 0.12	1.52 ± 0.12	1.71 ± 0.12	1.49 ± 0.12

Концентрационные серии образцов для CaF₂ и SrF₂ приготавливались при последовательном увеличении содержания соли РЗ металлов. Для обоих фторидов были приготовлены по 6 образцов, содержащих в исходной смеси по 0.1, 0.3, 1.0, 3.0, 10, 30 вес % ErF₃, соответственно. Время перемалывания образцов было одним и тем же и составляло 1 час.

Спектры ЭПР полученных образцов измерялись на стандартном спектрометре ЭПР марки Bruker ESP300 с модуляцией постоянного магнитного поля и частотой СВЧ излучения 9,6 ГГц. Все измерения проводились при температуре 15 К. Интенсивность спектров всех образцов нормировалась на их массу. Порошковые дифрактограммы были получены в результате симметричной съемки на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с рентгеновской трубкой с медным анодом в геометрии Брэгга-Брентано.

В третьей главе приведены основные результаты по механоактивированному легированию фторидных кристаллов со структурой флюорита ионами Er³⁺, полученные по спектрам ЭПР. Предложена модель, объясняющая различие результатов механосинтеза частиц MF₂·Er³⁺ (M = Ca, Sr и Ba).

Факт механолегирования частиц CaF₂ ионами Er³⁺ иллюстрируется рисунком 1, где представлены спектры ЭПР смеси (0.99 CaF₂ + 0.01 ErF₃) до и

после перемалывания в течение 1 часа. После перемалывания в спектре ЭПР проявляется сигнал с максимумом в области ~ 100 мТ, имеющий структуру, характерную для кубических центров ионов Er^{3+} [9]: спектр представлен интенсивной симметричной линией на g -факторе 6.785 и восьмерки линий, обусловленной единственным нечётным изотопом ^{167}Er , имеющим ядерный спин $I = 7/2$ и естественную распространенность 22.95%.

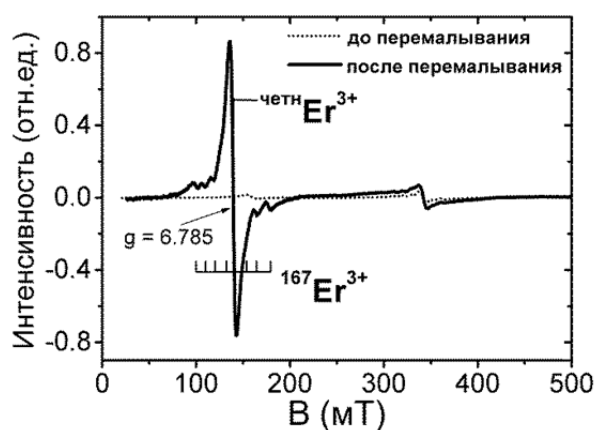


Рисунок 1 – Спектры ЭПР смеси ($0.99 \text{ CaF}_2 + 0.01 \text{ ErF}_3$) до и после перемалывания.

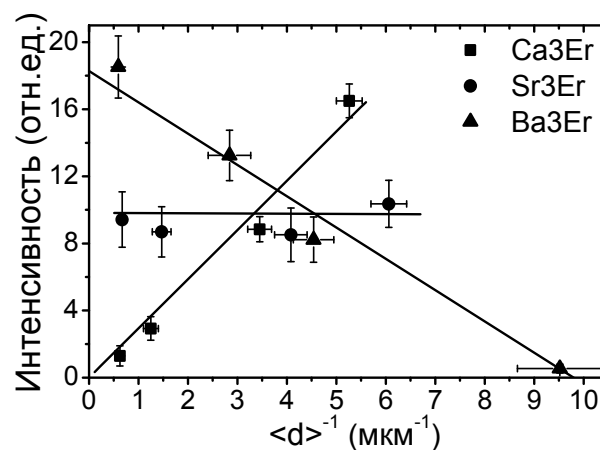


Рисунок 2 – Зависимости интенсивности линий ЭПР на $g = 6.785$ от размера зерен для Ca_3Er (квадрат), Sr_3Er (круг) и Ba_3Er (треугольник) и их аппроксимации линейными функциями.

Аналогичная ситуация наблюдается для образцов Sr_1Er и Ba_1Er . Простота и характерная сверхтонкая структура спектра ЭПР ионов Er^{3+} , а также большое количество экспериментальных данных по спектроскопическим характеристикам ионов Er^{3+} в MF_2 определили то, что именно эти ионы использовались в данной работе в качестве основной легируемой примеси.

Для лучшего понимания процесса механолегирования фторидов ионами Er^{3+} нами были исследованы размерные серии образцов Ca_3Er , Sr_3Er и Ba_3Er . Результаты анализа спектров ЭПР представлены на рисунке 2, где показаны зависимости интенсивности линии четных изотопов Er^{3+} от среднего размера частиц.

Почти идеальная аппроксимация линейной функцией зависимости для Ca_3Er показывает, что интенсивность обратно пропорциональна среднему размеру частиц в образце. Это означает, что центры ионов Er^{3+} локализованы в

тонком приповерхностном слое частиц CaF_2 . Для SrF_2 , отсутствие зависимости интенсивности от размера частиц указывает, что частицы практически однородно легированы ионами Er^{3+} . Для BaF_2 , в противоположность CaF_2 , наклон прямой отрицателен. Это наблюдение можно объяснить тем, что существует приповерхностный слой, который не вносит вклада в наблюдаемый сигнал примесных центров Er^{3+} . Таким образом, очевидно, что результат механосинтеза существенно различается для всех трех фторидов.

Структура частиц образцов CA3ER, SR3ER и BA3ER схематически показана на рисунке 3.

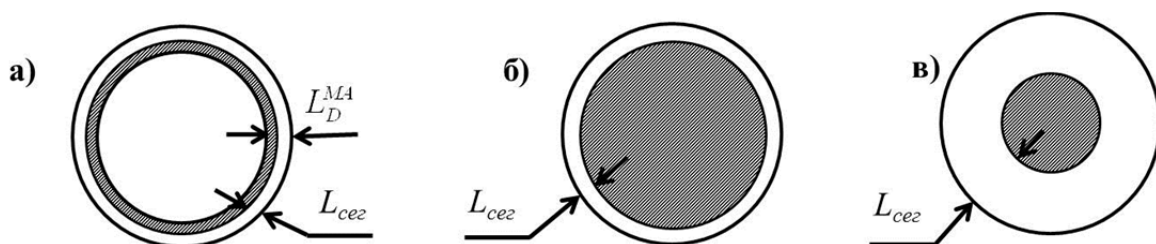


Рисунок 3 - Схематические модели механосинтезированных частиц CA3ER (а), SR3ER (б) и BA3ER (в). Заштрихованная область соответствует локализации ионов Er^{3+} .

В чем же причина столь больших отличий результата механосинтеза для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 ? На наш взгляд, для объяснения может быть использована модель “ядро + две оболочки”, привлекаемая, например, для описания свойств порошков LiTmF_4 [7] и MgO [10]. В SrF_2 и BaF_2 примесь ионов Er^{3+} присутствует в самых глубоких областях частиц вплоть до микрометровых размеров. Это позволяет предположить, что основным механизмом легирования частиц ионами Er^{3+} является механоактивированная диффузия. Соответственно, можно выделить в качестве параметра модели глубину механоактивированной диффузии L_D^{MA} , разделяющей беспримесное ядро и легированную оболочку. В частицах BaF_2 , исходя из результатов ЭПР, имеется внешняя оболочка, обеднённая ионами Er^{3+} - так называемый сегрегированный слой. Наличие слоя, примесь из которого сегрегирована, нельзя отрицать также и для частиц CaF_2 и SrF_2 . Все три составляющих – ядро и две оболочки, присутствуют только в частицах CA3ER. На основе полученных

экспериментальных данных можно дать следующие оценки на характерные масштабы глубины механоактивированной диффузии L_D^{MA} и толщины сегрегированного слоя $L_{сег}$ (таблица 2).

Таблица 2 – Оценки на характерные масштабы глубины механо-активированной диффузии L_D^{MA} и толщины сегрегированного слоя $L_{сег}$.

CA3ER	SR3ER	BA3ER
$L_D^{MA} \ll 100$ нм	$L_D^{MA} \geq 0.75$ мкм	$L_D^{MA} \geq 0.8$ мкм
$L_{сег} \ll 20$ нм	$L_{сег} \ll 80$ нм	$L_{сег} \approx 50$ нм

Проникновение примеси на глубину в несколько микрометров, вообще говоря, вызывает удивление. Каков механизм, обеспечивающий столь эффективную диффузию примеси в кристаллическую матрицу при комнатной температуре? На наш взгляд, ответ на этот вопрос следует искать, исходя из рассмотрения неравновесных состояний матриц-флюоритов, возникающих и релаксирующих в ходе перемалывания. При больших напряжениях, во фторидах создается пластическая деформация. Она реализуется через полосы локального сдвига и системы активного скольжения. При этом возникают дислокации, при аннигиляции которых образуются вакансии. То есть, в зависимости от величин постоянных упругой жесткости, при идентичной интенсивности воздействия в разных соединениях будет создаваться разная неравновесная концентрация вакансий, необходимых для осуществления диффузии примеси внутрь частиц. Соответственно, глубина диффузии для разных матриц окажется различной. Чем более жесток материал (случай CaF_2), тем при заданном напряжении меньше величина деформации, тем меньше вероятность выхода за предел упругости и, соответственно, меньше концентрация вакансий. Таким образом, согласно предложенной модели, глубина механоактивированной диффузии РЗ ионов внутрь кристаллических частиц фторидов определяется постоянными упругой жесткости материала-матрицы. В самом деле, различия в константах для трех соединений-матриц весьма велики (значения компоненты C_{11} тензора упругой жесткости равны $16.49 \cdot 10^6$, $12.35 \cdot 10^6$ и $8.92 \cdot 10^6$ Н/см² для CaF_2 , SrF_2 и

BaF₂, соответственно). Толщина сегрегированного слоя может быть связана, во-первых, с различием в ионных радиусах примесного РЗ иона и замещаемого им катиона решетки. Во-вторых, существенное различие между матрицами кроется в величинах постоянной решетки. Можно сказать, что BaF₂ – более «рыхлый», чем SrF₂ и CaF₂. Поэтому сегрегация РЗ примеси на поверхность может оказаться весьма эффективной в BaF₂, что обусловит большую толщину сегрегированного слоя.

Одной из интересовавших нас закономерностей являлась зависимость концентрации механолегированных центров, а также их качественного состава, от массовой доли η соли ErF₃ в исходной смеси $[(1-\eta) \cdot MF_2 + \eta \cdot ErF_3]$, где $M = Ca$ и Sr . Спектры всех образцов симметричны, что говорит о том, что тенденция образования кубических центров Er³⁺ преобладает вплоть до высоких концентрации ErF₃ в исходной смеси. Стоит отметить, что в монокристаллах CaF₂, легированных ионами Er³⁺, уже при концентрации эрбия в 0.1 ат. % образуются и начинают доминировать различные центры аксиальной симметрии из-за необходимости зарядовой компенсации для удовлетворения условию электронейтральности образца в целом [11]. Мы, однако, не обнаружили сигналов ЭПР на g -факторах, отвечающих аксиальным центрам, а только типичный, хотя и заметно уширенный, спектр кубических центров Er³⁺. Концентрационные зависимости интегральной интенсивности спектров ионов Er³⁺ в порошках CaF₂ и SrF₂ хорошо описываются степенной функцией $I_{\text{инт}} = A \cdot \eta^\alpha$, где $I_{\text{инт}}$ – интегральная интенсивность спектра ЭПР. Полученные значения показателя степени для всех образцов лежат в пределах от 0.8 до 0.9. На наш взгляд, наблюдаемая зависимость связана с характером истирания РЗ соли. Можно рассмотреть два предельных случая:

- первый отвечает “мягкому” активатору (ErF₃). В этом пределе ErF₃ полностью преобразуется в парамагнитные одиночные центры Er³⁺. При этом, интегральная интенсивность спектра ЭПР будет пропорциональна концентрации η и, соответственно, $\alpha = 1$;

- второй предел отвечает «твердому» активатору. При этом лишь очень тонкий поверхностный слой частиц ErF_3 перейдет в одиночные центры иона Er^{3+} . Тогда интенсивность спектра будет пропорциональна площади легируемых частиц, и α будет равен 0.67.

Оба случая являются предельными и на практике, скорее всего, не реализуются. Поэтому вполне ожидаемым является наблюдаемое в эксперименте промежуточное значение показателя степени.

Четвертая глава посвящена исследованию механоактивированной диффузии ионов Er^{3+} в мелкодисперсных порошках CaF_2 и SrF_2 методом РСА и исследованию влияния термической обработки образцов методами ЭПР и РСА. Метод РСА чувствителен тогда, когда ионы соединения-основы и примеси имеют различающиеся атомные факторы рассеяния. В этом случае возникает зависимость интенсивностей дифракционных пиков от замещаемой примесным ионом кристаллографической позиции и от концентрации примеси. Принимая во внимание, что атомные факторы рассеяния для Ca и Er отличаются в 4-5 раз, а ионов Sr и Er в 2-3 раза, данный метод оказывается применим. При исследовании образцов Ca_3ER изучались отношения интегральных интенсивностей пиков 311 к 220, 331 к 220, в случае Sr_3ER - 200 к 111, 220 к 111, поскольку именно эти пики, согласно нашим расчетам, наиболее чувствительны к замещению катионных позиций ионами Er^{3+} . Для расчетов использовалась программа PowderCell, стандартная в области порошкового РСА [12].

Для оценки ожидаемой величины эффекта, были рассчитаны зависимости изучаемых отношений от концентрации дефектов для случаев образования вакансий по кальцию, фтору и замещения ионами Er^{3+} позиций Ca^{2+} и Sr^{2+} :

$$I_{311}/I_{220} = 31.44 - 30.6 \cdot \eta; \quad I_{331}/I_{220} = 11.35 - 11.05 \cdot \eta; \quad (1)$$

$$I_{311}/I_{220} = 31.44 + 30.6 \cdot \zeta; \quad I_{331}/I_{220} = 11.35 + 11.05 \cdot \zeta \quad (2)$$

$$I_{311}/I_{220} = 31.44 + 99.5 \cdot \zeta; \quad I_{331}/I_{220} = 11.35 + 41.50 \cdot \zeta \quad (3)$$

$$I_{200}/I_{111} = 14.96 + 22.8 \cdot \varsigma; \quad I_{220}/I_{111} = 76.93 - 34.25 \cdot \varsigma \quad (4)$$

где η – доля вакансий в позициях кальция, ζ – в позициях фтора, ξ – доля атомов Er^{3+} в позициях Ca^{2+} , ς – доля атомов Er^{3+} в позициях Sr^{2+} ; значения отношений представлены в процентах.

На рисунке 4 представлены результаты экспериментального исследования размерных серий порошков беспримесного CaF_2 , CA3ER и SR3ER .

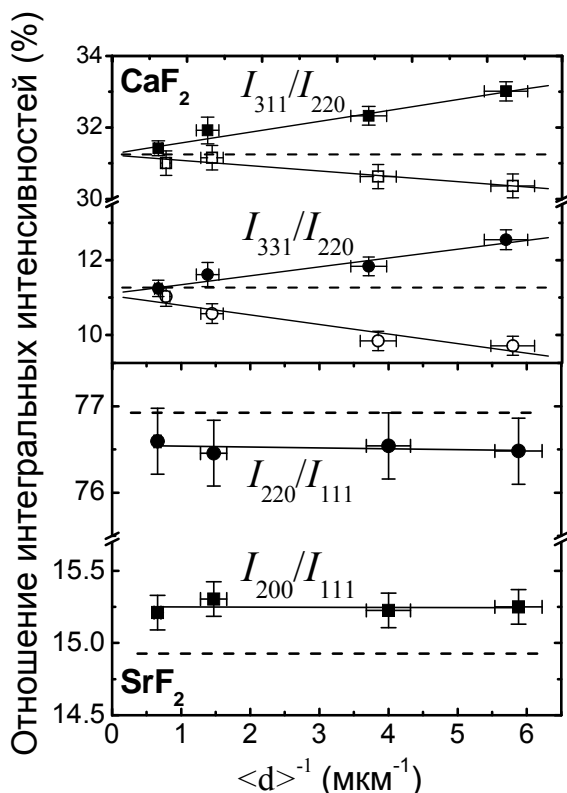


Рисунок 4 - Зависимости от среднего размера частиц отношений интегральных интенсивностей дифракционных максимумов I_{311}/I_{220} (квадраты) и I_{331}/I_{220} (круги) для порошков беспримесного CaF_2 (пустые символы) и образца CA3ER (сплошные символы) и I_{200}/I_{111} (квадраты) и I_{220}/I_{111} (круги) для SrF_2 . Пунктирными линиями показаны величины отношений для кристаллических беспримесных CaF_2 и SrF_2 .

Для CA3ER наблюдается выраженная зависимость обоих исследуемых отношений от размера частиц, близкая к пропорциональности $\langle d \rangle^{-1}$. Это наблюдение воспроизводит данные ЭПР, согласно которым концентрация примесных ионов Er^{3+} в порошках CaF_2 росла как $\langle d \rangle^{-1}$. Подобная прямая корреляция между данными ЭПР и РСА, во-первых, подтверждает локализацию примеси ионов Er^{3+} в тонком приповерхностном слое частиц CaF_2 . Во-вторых, одновременное нарастание величин обоих отношений, согласно расчетам (3), отвечает замещению позиций ионов Ca^{2+} ионами Er^{3+} .

Для беспримесного CaF_2 оба отношения уменьшаются с уменьшением размера частиц. Сравнение данных результатов с расчетами (1) ведет к заключению, что во время механоактивации происходит образование катионных вакансий. По характеру наблюдаемое отклонение также близко к пропорциональности $\langle d \rangle^{-1}$. То есть, распределения

по объему частиц катионных вакансий и примесных центров РЗ ионов взаимосвязаны: те и другие локализованы в тонком приповерхностном слое зерен CaF_2 . Таким образом, механоактивированная диффузия ионов Er^{3+} внутрь частиц осуществляется через катионные вакансии, образующиеся в процессе перемалывания кристаллических солей при создании в частицах пластических деформаций. Для образцов SR3ER отношение I_{200}/I_{111} увеличилось, а отношение I_{220}/I_{111} уменьшилось по отношению к исходному SrF_2 . Этот факт согласуется с выражением (4). Отсутствие зависимости исследуемых отношений от размера частиц, в полном согласии с данными ЭПР, показывает, что примесь равномерно распределяется по объему частиц SrF_2 .

Образование в ходе механоактивации катионных вакансий (до 5 % в CaF_2) позволяет также объяснить преимущественное формирование центров ионов Er^{3+} кубической симметрии: в отличие от монокристаллов, зарядовая компенсация реализуется естественным образом за счет вакансий нелокально.

Известно, что метод механоактивации позволяет получать порошки в метастабильном состоянии, которого порой невозможно достичь традиционными методами. Поэтому интересным было ответить на вопрос: находятся ли механосинтезированные порошки флюоритов в равновесии или нет? Если нет, то какое состояние является равновесным? Связанной с этим вопросом задачей являлось установление природы уширения спектра ЭПР ионов Er^{3+} в наших порошках по сравнению с монокристаллом. Для решения подобных задач традиционно используется термическая отработка. Сравнив значения отношений интегральных интенсивностей рефлексов беспримесного CaF_2 до перемалывания $I_{311}/I_{220} = 31.4 \pm 0.2 \%$, $I_{331}/I_{220} = 11.4 \pm 0.2 \%$, а также перемолотого до отжига $I_{311}/I_{220} = 30.8 \pm 0.2 \%$, $I_{331}/I_{220} = 11.2 \pm 0.2 \%$ и после отжига $I_{311}/I_{220} = 31.6 \pm 0.2 \%$, $I_{311}/I_{220} = 11.3 \pm 0.2 \%$, можно видеть, что в результате отжига молотого образца при 500°C на воздухе значения отношений увеличились, и в пределах погрешности восстановили значения для немолотого кристаллического CaF_2 . Это означает, что в процессе отжига катионные

вакансии залечились и произошло восстановление кристаллической структуры. Идентичный отжиг образцов CA1ER, SR1ER и BA1ER приводит к значительному, в разы, сужению линий в спектре ЭПР (рисунки 5 и 6). Таким образом, катионные вакансии служат основным источником уширения линии ЭПР кубических центров ионов Er^{3+} в изучаемых порошках фторидов.

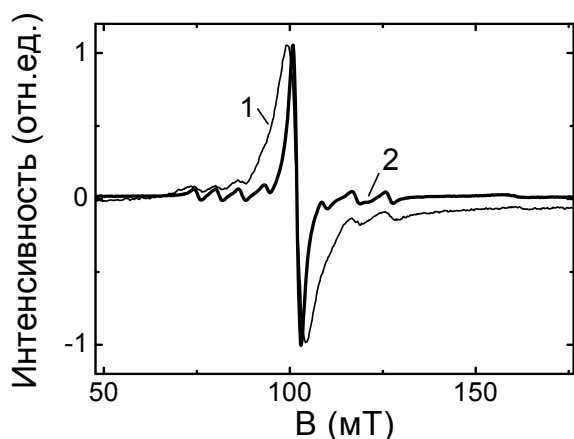


Рисунок 5 - Спектры ЭПР образца CA1ER до отжига (1) и после отжига в течение 12 часов при 500°C на воздухе (2); Спектры нормированы на максимум интенсивности.

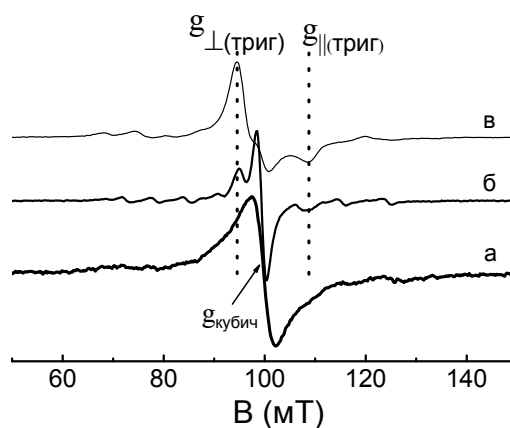


Рисунок 6 - Спектры ЭПР образца SR1ER: свежеприготовленный (а), после отжига в течение 12 часов при 500°C (б), и после отжига в течение 12 часов при 1000°C (в).

Однако обнаружилось, что существует значительное различие в результатах термической обработки образцов CA1ER, с одной стороны, и SR1ER и BA1ER, с другой. В CA1ER после отжига (рисунок 5) наблюдается только спектр центров ионов Er^{3+} кубической симметрии, в то время как в SR1ER (рисунок 6) и BA1ER обнаружены сигналы центров ионов Er^{3+} тригональной симметрии. Чтобы выяснить, обнаруживаются центры Er^{3+} тригональной симметрии в спектре ЭПР вследствие сужения линии либо вследствие структурной перестройки примесных центров, был выполнен отжиг образца SR1ER при температуре 1000°C во фторированной атмосфере. Очевидно, что сигналы центров тригональной симметрии начинают доминировать в спектре. Это указывает на то, что в механолегированных образцах при повышенных температурах происходит процесс структурного преобразования примесных центров. Таким образом, свежеприготовленные порошки, полученные методом механоактивации, оказываются в неравновесном метастабильном состоянии,

характеризующемся значительной концентрацией катионных вакансий и доминированием примесных центров РЗ ионов кубической симметрии. Увеличение ионной подвижности при повышенных температурах позволяет системе релаксировать к основному состоянию с совершенной кристаллической структурой и локальной компенсацией заряда РЗ иона.

В пятой главе представлены результаты исследования механоактивированного легирования порошков PbF_2 ионами Er^{3+} , полученные методами ЭПР и РСА. Изначально нами исследовались флюориты, существующие только в одной – кубической – фазе. Интересным представлялось применить использованный подход к исследованию процесса механолегирования РЗ ионами более сложного соединения-матрицы. В качестве такого соединения был выбран фторид свинца PbF_2 , поскольку PbF_2 может существовать в двух структурно-различающихся фазах: орторомбической $\alpha\text{-PbF}_2$, которая является термодинамически-равновесной, и метастабильной кубической фазе $\beta\text{-PbF}_2$.

Были изучены спектры ЭПР образцов Pb_3Er , различающихся тем, какая фаза PbF_2 доминировала в исходной смеси. Спектры содержат компоненту на g-факторе 6.78, характерную для примесных центров ионов Er^{3+} кубической симметрии. В спектрах ЭПР обоих образцов проявляется также новая спектральная компонента на g-факторе ~ 12.7 , имеющая асимметричную форму, характерную для порошковых спектров анизотропных центров. Интенсивность новой компоненты была примерно одинакова для обоих образцов. Из литературных данных известно, что при перемалывании могут происходить взаимные фазовые превращения между α и β -фазами PbF_2 , причем более вероятным представляется переход из метастабильной β - в равновесную α -фазу. Примесный ион Er^{3+} в $\alpha\text{-PbF}_2$ фазе будет отражать симметрию ближайшего окружения, а значит, иметь как минимум анизотропный g-тензор. Чтобы проверить высказанные предположения, был выполнен отжиг образца Pb_3Er (исходный $\alpha\text{-PbF}_2$) в течение 12 часов при 650°C . В результате отжига

асимметричная компонента на $g \sim 12.7$ стала ненаблюдаемой, а спектр центров ионов Er^{3+} кубической симметрии вырос по интенсивности более чем в 20 раз. Таким образом, примесные центры Er^{3+} , находившиеся в орторомбической фазе, вследствие структурного фазового перехода приобрели кубическую симметрию. Соответственно, интенсивность спектра кубического центра Er^{3+} выросла за счет анизотропной компоненты. По наблюдаемому анизотропному сигналу можно предположить, что наибольшая из компонент g -тензора анизотропного центра Er^{3+} , отвечающая слабополевому краю спектра поглощения, равна ~ 12.7 .

Изучение фазовых превращений, происходящих при механолегировании PbF_2 , основывалось одновременно на данных ЭПР и РСА. Результаты анализа фазового состава образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Фазовый состав образцов PB3ER в зависимости от размера частиц.

Образец	время осаждения (ч)	$\beta\text{-PbF}_2$ (%)	$\alpha\text{-PbF}_2$ (%)
до перемалывания	-	90.0	10.0
0.15 ± 0.01 мкм	48	16.0	84.0
0.23 ± 0.02 мкм	17	21.3	78.7
0.66 ± 0.09 мкм	6	30.0	70.0
1.49 ± 0.12 мкм	2	34.7	65.3

Видно, что в ходе перемалывания объемная доля кубической фазы значительно уменьшается, с исходных 90.0 % до минимальных 16.0 % для самых мелких частиц. Содержание α -фазы систематически увеличивается за счет β -фазы с уменьшением размера зерен в образце.

Далее были изучены спектры ЭПР приготовленной размерной серии образцов. Поскольку в образцах PB3ER с различными размерами частиц присутствовала как α -, так и β -фаза, для корректной интерпретации результатов была сделана нормировка интенсивности каждой компоненты на соответствующую ей объемную долю фазы. Результаты представлены на рисунке 7. Интенсивности компонент спектра здесь могут служить мерой относительных изменений концентрации центров Er^{3+} в α - и β -фазах PbF_2 . Из рисунка видно,

что концентрация ионов Er^{3+} в $\alpha\text{-PbF}_2$ не изменяется при изменении размера частиц, то есть, ромбическая фаза оказывается однородно легированной ионами Er^{3+} . В статье [13] показано, что при деформировании $\beta\text{-PbF}_2$ орторомбическая фаза $\alpha\text{-PbF}_2$ наблюдается как в приповерхностном слое, так и в объеме частиц $\beta\text{-PbF}_2$. При этом α -фаза зарождается преимущественно на дефектах структуры типа линий и полос скольжения. Образование этих дефектов сопряжено с созданием дислокаций, при движении и аннигиляции которых формируются вакансии, необходимые для диффузии примеси внутрь частиц. Поэтому логичным оказывается тот факт, что при перемалывании смеси ($\beta\text{-PbF}_2 + \text{ErF}_3$) примесные ионы Er^{3+} преимущественно насыщают частицы в быстро растущей α -фазе PbF_2 . При этом, как показывают результаты эксперимента, концентрация ионов Er^{3+} в $\alpha\text{-PbF}_2$ не зависит от размера частиц РВЗЕР, поскольку, вероятно, рост $\alpha\text{-PbF}_2$ происходит равномерно по всему образцу.

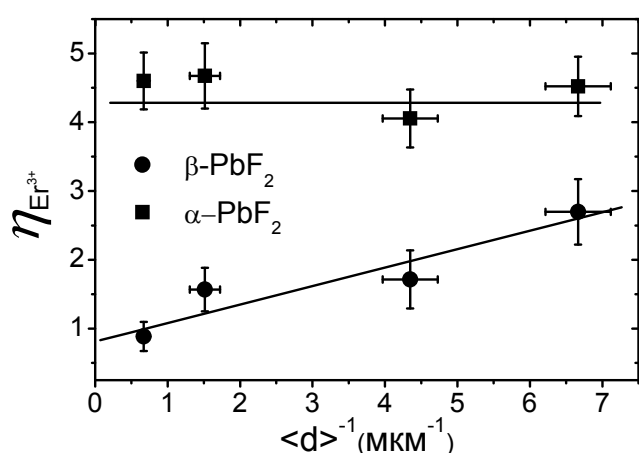


Рисунок 7 – Зависимости от размера частиц интенсивностей изотропной и анизотропной компонент спектра ЭПР механосинтезированных порошков $\text{PbF}_2\text{:Er}^{3+}$ и их аппроксимации линейными функциями.

Поскольку в частицах меньшего размера доля кубической фазы уменьшается, как было показано ранее, вполне вероятно, что зерна остаточной кубической фазы имеют меньшие размеры, чем в крупных частицах. Тогда, задавая определенную, малую по сравнению с вкраплениями кубической фазы, глубину диффузии ионов Er^{3+} из насыщенной ромбической фазы в

кубическую, естественным будет то, что примесь эрбия в кубической фазе крупных частиц будет меньше, нежели мелких.

Факт механолегирования кубических фторидных флюоритов был однозначно установлен по спектрам ЭПР помимо Er^{3+} и для других РЗ ионов, а именно Yb^{3+} и Gd^{3+} .

В **заключении** приводятся основные результаты работы:

1. Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса показано, что порошки фторидов со структурой флюорита MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$) характеризуются высокой эффективностью механохимического легирования с образованием примесных центров одиночных ионов Er^{3+} (Yb^{3+}) кубической симметрии. Процесс механолегирования ионами Er^{3+} реализуется различным образом для матриц CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . В случае CaF_2 примесные центры локализуются в тонком приповерхностном слое частиц CaF_2 , в SrF_2 примесь распределяется по объему частиц, а в BaF_2 образуется слой конечной толщины, для которого вероятность легирования в процессе механосинтеза очень мала, и примесь РЗ элемента локализуется в ядре крупных частиц. Результат механосинтеза частиц MF_2 , легированных ионами Er^{3+} , при комнатной температуре определяется двумя процессами – механоактивированной диффузией РЗ ионов внутрь частиц и сегрегацией ионов примеси на границы зерен. Характерные масштабы этих двух процессов для соединений CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 значительно различаются.

2. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в ходе механоактивированного легирования порошков MF_2 ($M = Ca, Sr$) ионами Er^{3+} происходит замещение катионных позиций одиночными ионами Er^{3+} . Внедрение примеси осуществляется путем диффузии через катионные вакансии, образующиеся в процессе перемалывания кристаллических солей при создании в частицах деформаций, выходящих за предел упругости. Вакансии служат нелокальными зарядовыми компенсаторами РЗ ионов, а также являются источником значительного уширения спектров ЭПР по сравнению с монокристаллами.

3. Порошки MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$), механолегированные ионами Er^{3+} , находятся в метастабильном долгоживущем состоянии, характеризующемся высокой концентрацией неравновесных дефектов – вакансий – и доминированием примесных центров РЗ ионов кубической симметрии. Отжиг образцов приводит к залечиванию большинства вакансий в каждом из

изучаемых соединений и трансформации основной части центров Er^{3+} в SrF_2 и BaF_2 в центры тригональной симметрии. Результаты, полученные методом РСА, находятся в хорошем согласии с результатами, полученными методом ЭПР.

4. Мелкодисперсные порошки PbF_2 независимо от их исходного фазового состава подобно кубическим флюоритам (CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) проявляют высокую эффективность процесса механоактивированного легирования ионами Er^{3+} . При этом частицы порошков оказываются в фазово-неоднородном состоянии, а основная доля примесных ионов Er^{3+} приходится на равновесную орторомбическую $\alpha\text{-PbF}_2$ фазу. Последнее объясняется единым источником как катионных вакансий, необходимых для осуществления диффузии РЗ ионов, так и центров зародышеобразования $\alpha\text{-PbF}_2$ фазы. Таким источником служат дислокации, образующиеся при создании пластических деформаций в частицах PbF_2 . Посредством отжига практически весь объем механолегированного ионами Er^{3+} порошка PbF_2 переводится в кубическую $\beta\text{-PbF}_2$ фазу, в которой все центры эрбия имеют кубическую симметрию.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Irisova, I. A. EPR studies of the mechanochemically Er^{3+} - activated fluorite nanoparticles / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // J. Phys.: Confer. Ser. — 2011. — Vol. 324. — P. 012026.

A2. Irisova, I. A. EPR study of the CaF_2 powder mechanochemical doping with rare-earth ions / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // Magn. Reson. Solids EJ. — 2013. — Vol. 15. — № 2. — P. 13203.

A3. Ирисова, И. А. Исследования механохимического легирования фторидных кристаллов со структурой флюорита ионами Er^{3+} по спектрам электронного парамагнитного резонанса / И. А. Ирисова, А. А. Родионов, Д. А. Таюрский, Р. В. Юсупов // Оптика и спектроскопия. — 2014. — Т. 116. — № 5. — С. 140-146.

A4. Irisova, I. Structure and metastability of MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) fine powders mechanochemically doped with Er^{3+} ions / I. Irisova, A. Kiiamov, S. Korableva, A. Rodionov, D. Tayurskii, R. Yusupov // Appl. Magn. Reson. — 2015. — Vol. 46. — № 2. — DOI 10.1007/s00723-015-0643-x.

A5. Ирисова, И. А. ЭПР спектроскопия смесей мелкодисперсных порошков фторидов со структурой флюорита – поиск новых контрастирующих

веществ для МР томографии / И. А. Ирисова, Д. А. Таюрский, Н. И. Силкин, А. А. Родионов, Г. В. Мамин // 7-я Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”: материалы конференции (Санкт-Петербург, 29 ноября – 4 декабря, 2010 г.). – Санкт – Петербург, 2010. – С. 157 - 159.

A6. Irisova, I. A. Cubic rare-earth ion paramagnetic centers in the mechanochemically-doped fluorite nanopowders / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // 34th Annual discussion meeting “Advanced magnetic resonance for the study of dynamics in biomolecules and materials”: book of abstracts (Halle / Saale, September 17-20, 2012). – Halle, 2012. - P. 73.

A7. Tayurskii, D. A. Mechanochemically-doped Er^{3+} and Yb^{3+} cubic symmetry centers at the surface of fluorite nanoparticles / D. A. Tayurskii, I. A. Irisova, A. A. Rodionov, R.V. Yusupov // XV International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”: lecture notes, proceedings (Kazan, October 22-26, 2012). – Kazan, 2012. – P. 67 – 69.

A8. Ирисова, И. А. Особенности самоорганизации наночастиц флюорита, механоактивированных ионами Gd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} / И. А. Ирисова, А. А. Родионов, Р. В. Юсупов, Д. А. Таюрский // 9-я Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”: материалы конференции (Санкт-Петербург, 3 – 8 декабря, 2012 г.). – Санкт – Петербург, 2012. – С. 71 - 73.

A9. Irisova, I. A. EPR studies of the mechanochemically doped fluorites / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, and R. V. Yusupov // XVth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions: Book of Abstracts (Kazan, September 16-20, 2013). – Kazan, 2013. – P. 202.

A10. Ирисова, И. А. Исследования механохимического легирования фторидных кристаллов со структурой флюорита ионами Er^{3+} методами спектроскопии ЭПР / И. А. Ирисова, А. А. Родионов, Д. А. Таюрский, Р. В. Юсупов // 10-я Зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”: материалы конференции (Санкт-Петербург, 24-30 ноября, 2013 г.). – Санкт – Петербург, 2013. – С. 79 - 81.

A11. Irisova, I. A. Mechanochemical synthesis of the fluorite-structure fine powders doped with rare-earth ions / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, A. G. Kiiamov, D. A. Tayurskii, R. V. Yusupov // Magnetic resonance: fundamental research and pioneering applications (MR-70), International Conference: Book of abstracts (Kazan, June 23-27, 2014). – Kazan, 2014. – P. 39.

A12. Irisova, I. EPR and XRD studies of the mechanoactivated diffusion of Er^{3+} ions in fluorite nanopowders / I. Irisova, A. Rodionov, A. Kiiamov, D. Tayurskii, R. Yusupov // European Congress on Magnetic Resonance 2014: Book of abstracts (Zurich, June 29-July 3, 2014). – Zurich, 2014. - IN 513.

A13. Irisova, I. A. Mechanochemical synthesis of the (α,β) - PbF_2 fine powders doped with rare-earth ions / I. A. Irisova, A. A. Rodionov, D. A. Tayurskii, and R. V.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск : Наука, 1986. — 303 с.
2. Kemnitz, E. Functionalized Inorganic Fluorides / E. Kemnitz, G. Scholz, S. Rüdiger. — Bordeaux : J.Wiley & Sons, 2010. — 1-35 p.
3. Liu C-P. Intra/Inter-Particle Energy Transfer of Luminescence Nanocrystals for Biomedical Applications / C-P. Liu, S-H. Cheng, N-T. Chen, L-W. Lo // Journal of Nanomaterials. — 2012. — Vol. 2012. — P. 1-9.
4. Bensalah, A. Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles / A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche [et al.] // J. Solid State Chem. — 2006. — Vol. 179. — P. 2636.
5. Guerault, H. Local structural orders in nanostructured fluoride powders / H. Guerault, B. Bureau, G. Silly [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. — 2001. — Vol. 287. — P. 65-69.
6. Scholz, G. Nanocrystalline CaF_2 particles obtained by high-energy ball milling / G. Scholz, D. Heidemann [et al.] // J. Solid State Chem. — 2006. — Vol. 179. — P. 1119-1128.
7. Klochkov, A. V. Magnetic Resonant and Non-Resonant Investigations of LiLnF_4 (Ln =Y, Tm) Powders / A. V. Klochkov, S. P. Kurzin, I. R. Mukhamedshin [et al.] // Appl. Magn. Reson. — 1998. — Vol. 14. — P. 525-544.
8. Scholz, G. Mechanical activation of $\alpha\text{-AlF}_3$: changes in structure and reactivity / G. Scholz, R. Konig, J. Petersen [et al.] // Chem. Mater. — 2008. — Vol. 20. — P. 5406–5413.
9. Альтшулер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. 2-е изд. — Москва : Наука, 1972. — 672 с.
10. Каказей, Н. Г. О дефектной структуре мелкодисперсных частиц периклаза / Н. Г. Каказей // Порошковая металлургия. — 1974. — № 4. — С. 84-88.
11. Rector, C. W. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Zeeman Spectra of Type II $\text{CaF}_2\text{:Er}^{3+}$ / C. W. Rector, B. C. Pandey, H. W. Moos // J. Chem. Phys. — 1966. — Vol. 45. — P. 171-179.
12. Kraus, W. PowderCell - a program for representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. — 1996. — Vol. 29. — P. 301.
13. Борисенко, Е. Б. Образование и рост фазы $\alpha\text{-PbF}_2$ при пластической деформации кристаллов $\beta\text{-PbF}_2$ / Е. Б. Борисенко, Н. В. Классен, И. Б. Савченко // ФТТ. — 1997. — Vol. 39. — № 4. — P. 640-646.